

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ОКСИДНЫХ ФАЗ

$\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (Ln= La, Nd, Pr) СО СТРУКТУРОЙ K_2NiF_4 *

В последнее десятилетие большое количество исследователей занимается поиском материалов, которые обладают высокими значениями диэлектрической проницаемости, что позволяет их использовать в широкой области приложений радио- и микроэлектроники. Ряд оксидов, имеющих слоистую перовскитоподобную структуру типа K_2NiF_4 демонстрируют высокое, но частотно зависимое значение диэлектрической проницаемости. Различные катионы с диапазоном степеней окисления могут быть внедрены для регулирования диэлектрических свойств исследуемого материала [1].

В настоящей работе была синтезирована керамика на основе твердых растворов составов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (Ln = La, Nd, Pr). Исследованы кристаллическая структура и диэлектрические свойства полученных образцов для выявления возможностей практического приложения полученной керамики в качестве материала электронной техники.

Порошки составов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (Ln = La, Nd, Pr) были синтезированы по прекурсорной технологии с использованием нитратно-органических композиций [2]. Ультрадисперсный порошок отжигали в две стадии: при 700 °С в течение 4 ч и при 950 °С в течение 10 ч. Для формирования керамических образцов полученный после отжига порошок спрессовывали и спекали на воздухе при 1300 °С в течение 8 ч.

На рис. 1 приведены микрофотографии поверхностей керамических образцов, полученных после спекания на воздухе при 1300 °С. Счетное распре-

* © Деева Ю. А., Чупахина Т. И., Мельникова Н. В., Мирзорахимов А. А., 2020

ление кристаллитов по размерам представлено в виде гистограммы (рис. 1 (нижний ряд)).

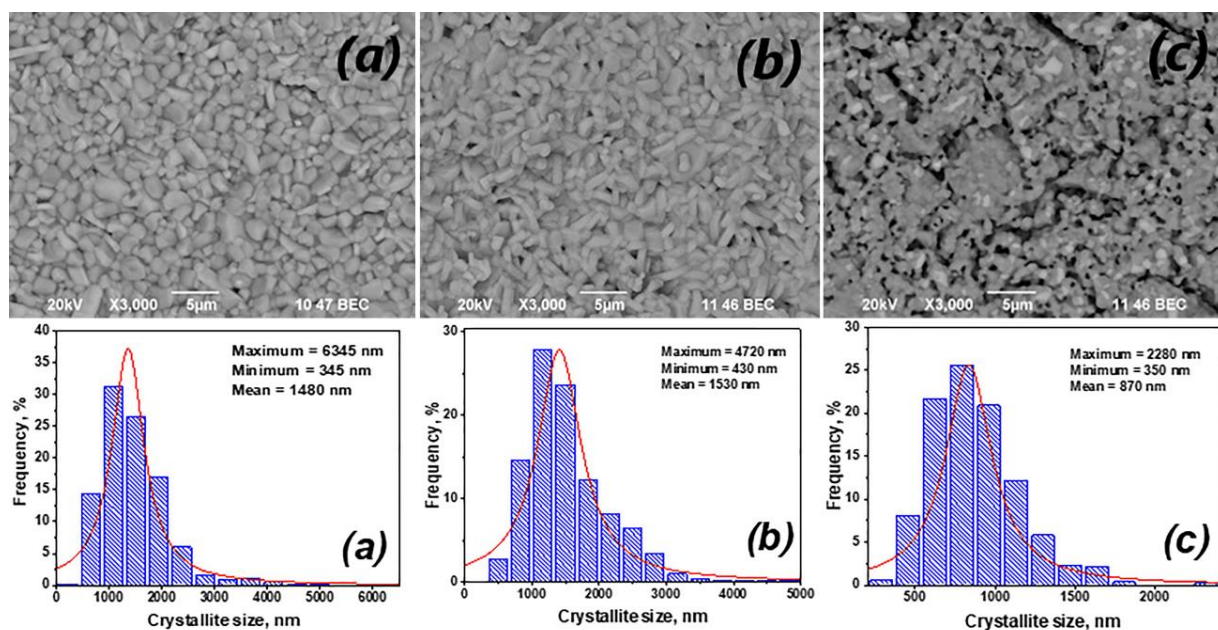


Рис.1. Микрофотографии поверхности керамических образцов состава $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = (a) \text{La}, (б) \text{Pr}, (в) \text{Nd}$) и распределение кристаллитов по размерам

Несмотря на одинаковые условия термообработки полученных керамических образцов, видно, что их морфология сильно зависит от замещающего катиона РЗЭ в позиции А. Микроструктура поверхности керамики (а) и (б) (La и Pr в позиции А соответственно) представляет собой плотноупакованные, плохо окристаллизованные зерна с неявно выраженной зоной роста со средним размером зерна $\sim 1,5$ мкм. На микрофотографии образца (в) (Nd в А позиции) наблюдаются зерна среднего размера 0,87 мкм, которые образуют плохо спеченную поверхность (таблетированный керамический образец имеет магистральные поры).

Фазовый состав полученных керамических образцов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) определяли, основываясь на результатах рентгенофазового анализа. На рис. 2 представлены дифрактограммы твердых растворов, обработанные по методу Ритвельда.

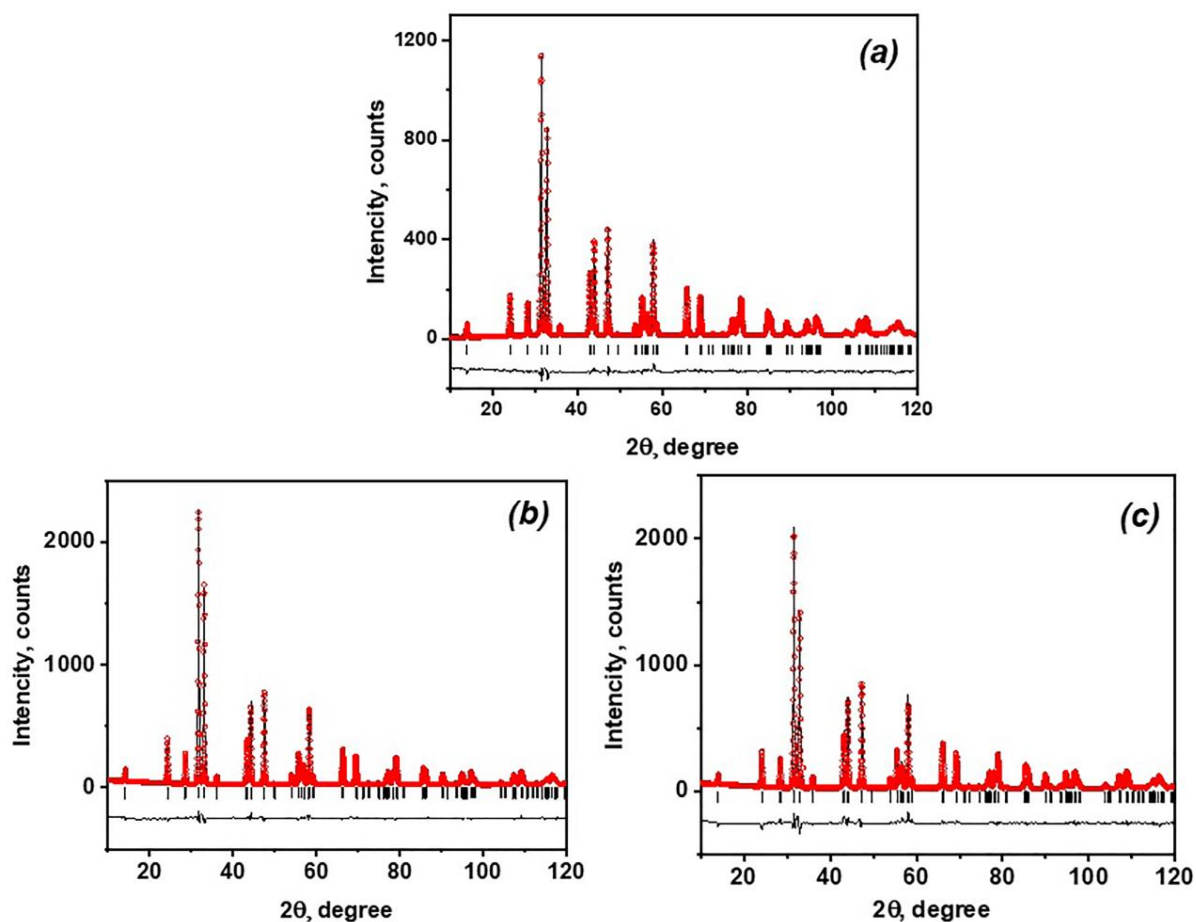


Рис. 2. Теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы керамических образцов состава $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = (a) \text{La}, (b) \text{Nd}, (c) \text{Pr}$)

Дифрактограммы образцов не имеют примесных фаз, кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$, индексы Миллера (hkl) соответствуют основным рефлексам фазы второго гомолога Раддлесдена – Поппера.

Проведено комплексное исследование электрофизических свойств керамических образцов методом импеданс-спектроскопии (рис. 3).

Численное значение вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости всех трех исследуемых образцов является частотно независимым в интервале от 10^3 до 10^6 Гц. Влияние замещения Sr и Ti в позициях А и В соответственно на частотную и температурную независимость системы отсутствует. Наименьшее значение ϵ характерно для образца $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$, что полностью коррелирует с полученными значениями относительной плотности исследуемой керамики.

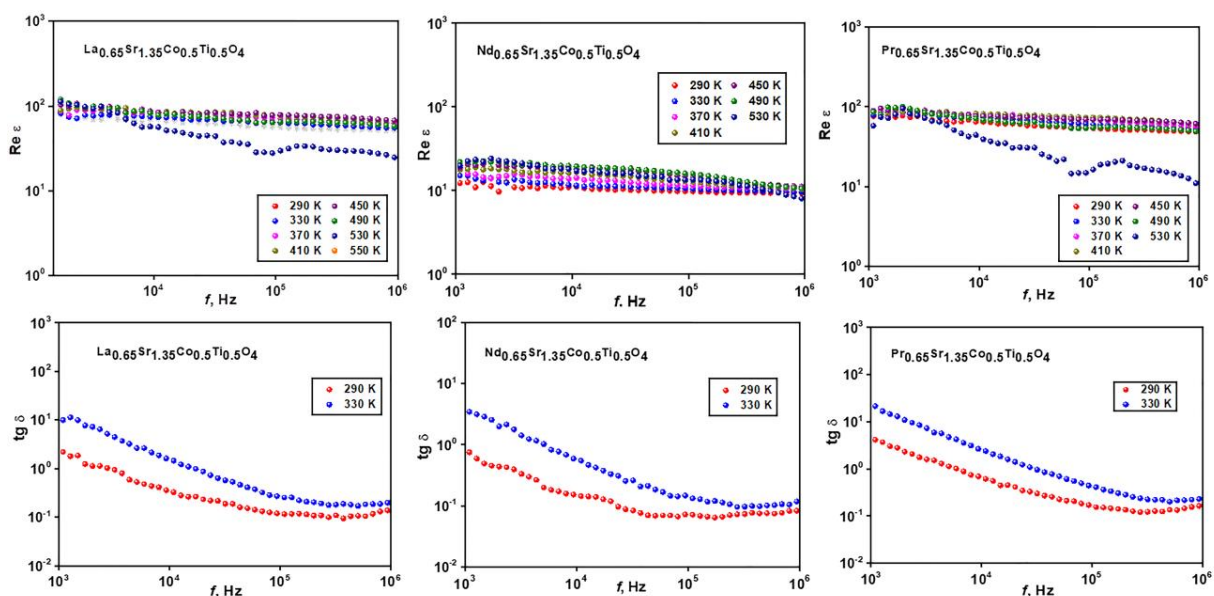
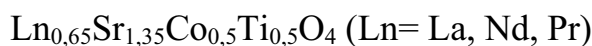


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{Re } \varepsilon$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ при различных температурах в диапазоне частот от 10^3 Гц до 1 МГц для полученной керамики



Численное значение тангенса угла диэлектрических потерь является частотно зависимым для всех трех исследуемых образцов (рис. 3). Отчетливо наблюдается тенденция его значительного спада на порядок при увеличении частоты от 10^3 Гц до 10^6 Гц.

Ранее мы установили, что величина диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь также напрямую связаны с анизотропией координационных полиэдров AO_9 и BO_6 . В первом случае повышение анизотропии полиэдра BO_6 приводит к увеличению диэлектрической константы ε , а во втором случае снижение анизотропии AO_9 приводит к понижению $\text{tg } \delta$. Для установления наличия зависимости диэлектрических свойств от искажения координационных полиэдров были рассчитаны нормированные длины связей ($l_{\text{эксп}}/l_{\text{теор}}$) для образцов $\text{Ln}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ (Ln = La, Nd, Pr) (рис. 4).

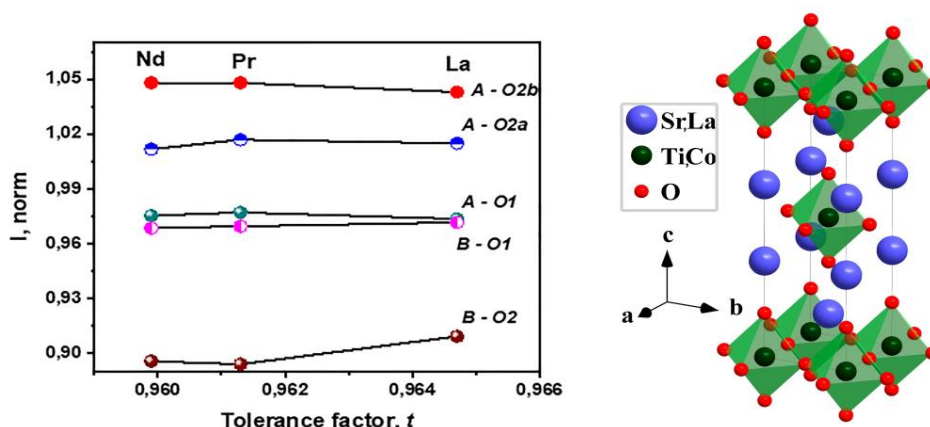


Рис. 4. Значения нормированных длин связей в координационных полиэдрах $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{O}_9$ и $(\text{Co}, \text{Ti})\text{O}_6$ соединений состава $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) (слева) и кристаллографическая структура $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (справа)

Сравнение значений нормированных длин связей $\text{Ln}-\text{O}$ в координационных полиэдрах LnO_9 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) показывает, что наименьшее сжатие связи $\text{A}-\text{O}2\text{b}$ в структуре наблюдается для образца, содержащего La . Данный исследуемый образец, учитывая корреляцию диэлектрической проницаемости с искажением структуры, имеет более высокое значение $\text{Re } \epsilon$, по сравнению с образцом, содержащим Nd .

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного контракта Института химии твердого тела УрО РАН (№ АААА-А16-116122810209-5).

Список литературы

1. Sippel P., Krohns S., Thoms E. et al. Dielectric signature of charge order in lanthanum nickelates // Eur. Phys. J. B. – 2012. – V. 85. – P. 235-1–235-8.
DOI: 10.1140/epjb/e2012-30183-2
2. Чупахина Т. И., Мельникова Н. В., Кадырова Н. И. Деева Ю. А., Гырда-сова О. И. Синтез, структура и диэлектрические свойства слоистых перовски-

тополобных оксидов $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6,5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) // Журнал неорган. химии.
– 2019. – Т. 64. – С. 453–462. DOI: 10.1134/S0044457X19040081